

**PROCESS FOR CHEMICALLY BONDING MOLDING COMPOSITIONS  
BASED ON ALIPHATIC POLYAMIDES TO RUBBERS CONTAINING  
CARBOXYL GROUPS AND THE MATERIALS PRODUCED BY THIS  
PROCESS**

Patent Number:    % US5132182  
Publication date:  1992-07-21  
Inventor(s):       RICHTER KLAUS-PETER (DE); GERTH CHRISTIAN (DE); JADAMUS HANS (DE);  
                      GROSSE-PUPPENDAHL THOMAS (DE)  
Applicant(s)::     HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)  
Requested  
Patent:            % EP0344427, A3, B1  
Application  
Number:            US19910657953 19910221  
Priority Number  
(s):                DE19883818151 19880528  
IPC  
Classification:     B32B27/08 ; B32B31/26  
EC Classification: C08J5/12, C08L13/00, C08L71/12B, C08L77/00  
Equivalents:       CA1315936, % DE3818151, ES2074061T, % JP2150439, JP2780044B2

---

**Abstract**

---

A process for bonding a polyamide containing thermoplastic material and a rubber, comprising  
covulcanizing, in the presence of a vulcanization system, a thermoplastic component which contains at  
least 30% by wt. of an aliphatic polyamide and a rubber composition which, based on 100 parts by  
weight of a carboxyl group-containing rubber, contains 100-300 parts by wt. of fillers, and 1-10 parts by  
wt. of peroxidic vulcanizing agents.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 344 427  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89105748.1

51 Int. Cl.4: C08J 5/12 , C08J 5/10 ,  
C08L 13/00 , C08L 77/00

22 Anmeldetag: 01.04.89

30 Priorität: 28.05.88 DE 3818151  
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.12.89 Patentblatt 89/49  
84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20  
D-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: Grosse-Puppenthal, Thomas  
Stettiner Strasse 10  
D-4358 Haltern(DE)  
Erfinder: Jadamus, Haris, Dr.  
Hervester Strasse 8  
D-4370 Marl(DE)  
Erfinder: Richter, Klaus-Peter, Dr.  
Erlbrüggestrasse 38  
D-4370 Marl(DE)  
Erfinder: Gerth, Christian, Dr.  
Bruktererstrasse 8  
D-4358 Haltern(DE)

54 Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von aliphatischen Polyamiden einerseits und Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuken andererseits sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Werkstoffe.

57 Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von aliphatischen Polyamiden einerseits und Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuken andererseits sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Werkstoffe.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung eines lösungsmittelresistenten Verbundes zwischen thermoplastischen Formmassen und Kautschuken zu entwickeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, eine Kautschukzusammensetzung aus einem Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuk, einem peroxidischem Vulkanisationsmittel und gegebenenfalls weiteren Komponenten mit einem Thermoplasten zu covulkanisieren, der mindestens 30 Gewichtsprozent aliphatische Polyamide enthält.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werkstoffe werden vorzugsweise als Verbundwerkstoffe eingesetzt.

EP 0 344 427 A2

**Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von aliphatischen Polyamiden einerseits und Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuken andererseits sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Werkstoffe**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines festen Verbundes zwischen thermoplastischen Formmassen auf Basis von aliphatischen Polyamiden einerseits und funktionalisierten Kautschuken andererseits sowie die nach diesem Verfahren erhaltenen Werkstoffe.

Verbundwerkstoffe aus thermoplastisch steifen und gummielastischen Formstoffen werden üblicherweise durch Kleben, Verschrauben, Nieten oder mechanisches Verkrallen zusammengefügt. In neuerer Zeit sind interessante Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von Polyphenylenethern (PPE) und bestimmten Doppelbindungen enthaltenden, mit Schwefel bzw. Peroxid vulkanisierbaren Kautschuken entwickelt worden (vgl. DE-OS 36 02 705 und deutsche Patentanmeldung P 37 39 891.0).

Die erzielten Haftfestigkeitswerte sind beachtlich; allerdings ist die Beständigkeit der PPE-Formmassen gegenüber Lösemitteln ebenso noch unbefriedigend wie ihre Stabilität bei Bewitterung.

Grundsätzlich könnte man daran denken, andere thermoplastische Formmassen bei diesem Verfahren einzusetzen, die bekannterweise diesen Anforderungen besser gerecht werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß sich beispielsweise mit Polyamiden (PA), die bekanntlich gegenüber Lösemitteln beständig sind, unter den als wesentlich erkannten Verfahrensbedingungen keine ausreichenden Haftungswerte erzielen lassen (siehe Vergleichsversuche A und B). Es erschien daher nicht möglich, Verbunde zwischen Polyamiden und Kautschuken herzustellen, die neben einer ausreichenden Haftungsfestigkeit eine gute Beständigkeit gegenüber Lösemitteln und Bewitterung besitzen.

Es wurde jetzt überraschend ein Verfahren gefunden, mit dem dies doch möglich ist. Dieses besteht darin, daß man von einer Kautschukzusammensetzung ausgeht, die - bezogen auf 100 Gewichtsteile eines mit Carboxylgruppen funktionalisierten Kautschuks -

- 10 bis 300 Gewichtsteile Füllstoffe
- 1 bis 10 Gewichtsteile peroxidische Vulkanisationsmittel
- ggf. bis zu 4 Gewichtsteile Vulkanisationsaktivatoren
- und gegebenenfalls Weichmacher

enthält, man einen Thermoplast einsetzt, der mindestens 30 Gewichtsprozent aliphatische Polyamide enthält, und man den Verbund durch Covulkanisation der PA-haltigen thermoplastischen Formmasse mit der Kautschukzusammensetzung herstellt.

Vorzugsweise handelt es sich um einen EP(D)M- oder NBR-Kautschuk. Als Polyamid setzt man vorzugsweise die Typen PA 46, PA 6, PA 66, PA 12, PA 612, PA 11 und/oder PA 610 ein, wobei  $\text{NH}_2$ -Endgruppen überwiegen. Bis zu 70 Prozent des Polyamids können durch Polyphenylenether ersetzt sein. Die Covulkanisation des Thermoplasten und des Kautschuks wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 140 und 200 °C in 2 bis 30 Minuten, insbesondere bei Temperaturen zwischen 150 und 180 °C in 5 bis 10 Minuten, durchgeführt. Gegenstand der Erfindung sind schließlich auch die Werkstoffe gemäß Anspruch 9.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

- Es können nicht nur Polyamide, sondern auch PA/PPE-Formmassen eingesetzt werden.
- Der Verbund ist vorzugsweise in wenigen Minuten hergestellt.
- Die im Verbundsystem eingesetzten PA-Formmassen und Kautschuke sind beständig gegen Lösemittel, Benzin etc. und auch im Außenbereich problemlos einsetzbar.

Der Verbund ist so stark, daß es im Testfall üblicherweise zu einem Kohäsionsbruch im Gummi, nicht

Im folgenden soll zunächst die Zusammensetzung der Verbundwerkstoffe beschrieben werden.

- a) Polyamide
- b) gegebenenfalls Polyphenylenether (PPE)
- c) Zusatzstoffe

beschrieben werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyamide a) weisen in ihrer Hauptkette -CO-NH-Bindungen auf. Es kommen alle Polyamide in Frage, die durch Erhitzen geschmolzen werden können. Spezielle Beispiele für geeignete Polyamide sind PA 46, PA 6, PA 66, PA 12, PA 612, PA 11 und PA 610. Die Polyamide werden in bekannter Weise durch Polykondensation hergestellt. Das Verhältnis der COOH- und  $\text{NH}_2$ -Gruppen in Polyamid beträgt vorzugsweise 1 : x mit  $100 > x > 1$ .

Geeignete Polyamid/Polyphenylenether-Formmassen werden durch Schmelzen und Vermischen von mindestens 30 Gewichtsprozent eines Polyamids mit bis zu 70 Gewichtsprozent eines Polyphenylenethers hergestellt. Formmassen auf Basis von Polyamiden und Polyphenylenethern werden z. B. in den DE-OSS 30 27 104 und 35 18 278 sowie in der EP-OS 0 147 874 und EP-PS 0 024 120 beschrieben. Es ist dem Fachmann bekannt, daß diese Formmassen üblicherweise einen Verträglichkeitsvermittler enthalten.

Die Formmassen enthalten gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe c) wie Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Treibmittel, Metallfasern, Ruß, Graphit und Metallflitter, Titandioxid, Farbpigmente und Zinksulfid. Der Anteil der Verstärkungsmittel in den thermoplastischen Formmassen kann bis zu 50 %, der der Flamm- schutzmittel bis zu 20 % und aller übrigen Zusatzstoffe insgesamt bis zu 10 %, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, betragen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kautschukzusammensetzung enthält einen Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuk, der beispielsweise in bekannter Weise durch Carboxylierung mit ungesättigten Säuren oder Säurederivaten wie z. B. Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid hergestellt wird (vgl. z. B. US-PS 4 010 223). Es ist auch möglich, diese Kautschuke durch Copolymerisation mit ungesättigten Säuren wie z. B. Acrylsäure herzustellen. Grundsätzlich sind alle Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuke geeignet, die sich auf bekannte Weise herstellen lassen. Bevorzugt werden jedoch carboxylierte EP(D)M- und NBR-Kautschuke.

EP(D)M-Kautschuke sind Kautschuke, die in bekannter Weise durch Polymerisation eines Gemisches aus Ethylen und Propylen und gegebenenfalls eines Diens in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators, wie z. B. Diethylaluminiumchlorid, hergestellt werden.

Der EPDM-Kautschuk wird etwa durch Polymerisation eines Gemisches aus mehr als 25 % Ethylen, mehr als 25 % Propylen und

1 bis 10 % insbesondere 1 bis 3 % eines nicht konjugierten Diens wie Bicyclo(2.2.1)-heptadien, Hexadien-1.4, Dicyclopentadien und insbesondere 5-Ethylidenbornen hergestellt.

Geeignete EPM-Kautschuke werden z. B. von der Fa. EXXON unter der Bezeichnung EXXELOR VA 1803 (Warenzeichen angemeldet) hergestellt. Ein geeigneter EPDM-Kautschuk ist z. B. MSA-modifiziertes BUNA<sup>R</sup> AP (Produktbezeichnung: Versuchsprodukt X 4496) der Bunawerke Hüls GmbH, D-4370 Marl.

Nitril-Kautschuke (NBR) werden durch Copolymerisation von 50 bis 80 Gewichtsprozent Butadien und entsprechend 50 bis 20 Gewichtsprozent Acrylnitril hergestellt. Eine besondere Modifikation bilden die Carboxylgruppen enthaltenden Nitrilkautschuke. Es handelt sich hier um Mischpolymerisate aus Butadien, Acrylnitril und Acrylsäure, Methacryl- oder Sorbinsäure.

Die Vulkanisate zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit, gute Elastizität und sehr guten Abriebwiderstand aus. Die für Nitrilkautschuke typische Öl- und Lösemittelbeständigkeit wird durch den Zusatz von ungesättigten Säurederivaten bei der Polymerisation nicht beeinträchtigt.

Geeignete NBR-Kautschuke werden z. B. von Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio, USA, unter der Bezeichnung CHEMIGUM<sup>R</sup> NX 775 und von BF Goodrich, NV, Arnheim, Niederlande, unter dem Handelsnamen HYCAR<sup>R</sup> 1472 hergestellt.

Als Füllstoffe eignen sich alle Stoffe die üblicherweise in EP(D)M- und NBR-Kautschuken eingesetzt werden, wie z. B. Ruß, Kieselsäure, Silikate, Calciumcarbonat, Zinkoxid und Stearinsäure.

Geeignete Weichmacher sind insbesondere naphthenische Öle in einer Menge von vorzugsweise bis zu 50 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.

Geeignete peroxidische Vulkanisationsmittel sind die dem Fachmann bekannten Peroxide wie z. B. 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert. butylperoxy)hexan, Dicumylperoxid, 4,4-Di-tert.-butylperoxy-n-butylvalerat, 1,1-Di-tert. butylperoxy-3,3,5-trimethyl-cyclohexan und Bis(tert. butylperoxyisopropyl)benzol. Einzelheiten zum Einsatz von peroxidischen Vulkanisationsmitteln sind der Firmenbroschüre "Rubbery Chemical-Crosslinking-Peroxides" der Akzo-Chemie (Erscheinungsdatum: April 1985) zu entnehmen.

Als Vulkanisationsaktivatoren eignen sich beispielsweise Triallylcyanurat (TAC) und Acrylate wie Ethylenglykoldimethacrylat (EDMA) und Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM). Bevorzugt werden TAC und/oder EDMA.

Die Fertigung der aus steifen und gummielastischen Formstoffen zusammengesetzten Formteile kann ein- oder zweistufig erfolgen.

Beim zweistufigen Verfahren wird ein Formteil aus dem Thermoplasten, das durch Pressen, Spritzgießen oder Extrudieren hergestellt wurde, mit der ggf. vorgeformten Kautschukmasse beaufschlagt und den Vulkanisationsbedingungen des Kautschuks ausgesetzt. Das Beaufschlagen des steifen Formteils mit dem Kautschuk kann durch Pressen, Spritzgießen oder Extrudieren erfolgen, wobei die Auswahl des Kautschuks bezüglich der Masseviskosität sich nach dem gewählten Formgebungsverfahren richten muß.

Beim zweistufigen Spritzgießverfahren geht man ähnlich wie bei der zweistufigen Herstellung von Zweifarbenspritzteilen vor. Als Einlegeteil verwendet man ein thermoplastisches Formteil. Zylinder und

Schnecke der Spritzgießmaschine sind in bekannter Weise für die Kautschukverarbeitung ausgelegt, und das Werkzeug ist auf Vulkanisationstemperatur beheizbar.

Die optimalen Covulkanisationsbedingungen hängen von der gewählten Kautschukmischung, insbesondere ihrem Vulkanisationssystem, und der Kautschukmischung, insbesondere ihrem Vulkanisationssystem, und der Formteilgestaltung ab.

Geeignete Werkzeugtemperaturen liegen zwischen 140 und 200 °C, bevorzugt zwischen 150 und 180 °C. Bei Verwendung von PA-Werkstoffen mit niedrigen Formbeständigkeiten in der Wärme wählt man Temperaturen im unteren Teil der angegebenen Bereiche.

Die Vulkanisationszeiten liegen zwischen 3 und 30 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Minuten.

Beim Beaufschlagen und Ausvulkanisieren nach dem zweistufigen Extrusionsverfahren wird z. B. ein in der ersten Stufe hergestelltes Profil aus einem PA-Werkstoff, z. B. ein Rohr, mit der Kautschukmasse ummantelt und gegebenenfalls unter Druck ausvulkanisiert. Entsprechend verfährt man mit Platten, Vliesen, Geweben und Seilen.

Beim einstufigen Spritzgießverfahren arbeitet man analog zu dem einstufigen Zweifarbenspritzgießverfahren. In diesem Fall ist eine Spritzgießmaschine für die Thermoplastverarbeitung, die andere für die Kautschukverarbeitung ausgerüstet. Das Werkzeug wird auf die vorgegebene Vulkanisiertemperatur aufgeheizt, die unter der Erstarrungstemperatur des PA-Werkstoffes liegen sollte.

Aus den covulkanisierten Massen lassen sich beispielsweise folgende Gegenstände herstellen:

Gummibeschichtete Walzen, Flansche; Rohr- und Schlauchkupplungen, Dichtungsrahmen, stoß- und strahlungsabsorbierende Bauteile, Federelemente; Schwingungsdämpfer, PA-verstärkte Gummiprofile; Transportbänder, Antriebsriemen, Andruckrollen für Video- und Audio-Band-Geräte; Dichtungen; insbesondere Wellendichtringe, Laufrollen, Kupplungs- und Bremsscheiben, Membranen, Kolben mit Dichtringen verstärkte Faltenbälge, Pumpengehäuse und -klappen.

## 1. PA-Formmassen

### 1.1 VESTAMID<sup>R</sup> X 4887

Das Polyamid 12 erhält man durch Polykondensation von Laurinlac tam und anschließende Abstopfung der Reaktion mit Hexamethyldiamin. Das Verhältnis von NH<sub>2</sub>- zu COOH-Endgruppen beträgt 5 : 1. Die relative Lösungsviskosität beträgt 1,9, gemessen in m-Kresol bei einer Konzentration von 0,5 Polyamid/100 ml.

### 1.2 VESTAMID<sup>R</sup> L 1901

Das Polyamid 12 erhält man durch Polykondensation von Laurinlactam und anschließende Abstopfung der Reaktion mit Dodecandisäure.

Das Verhältnis von NH<sub>2</sub>- zu COOH-Endgruppen beträgt 1 : 2. Ansonsten entsprechen die Eigenschaften dieses Produktes denen des VESTAMID<sup>R</sup> X 4887.

### 1.3 VESTAMID<sup>R</sup> L 2032

### 1.4 VESTAMID<sup>R</sup> X 1852

Es handelt sich um ein PA 12 mit einer relativen Lösungsviskosität von 2,1, gemessen in m-Kresol bei einer Konzentration von 0,5 g Polyamid/100 ml. Das NH<sub>2</sub>/COOH-Verhältnis beträgt 1 : 2.

### 1.5 VESTAMID<sup>R</sup> D 18

Es handelt sich um ein PA 612 mit einer relativen Viskosität von 1,95. Das Verhältnis von  $\text{NH}_2$ - zu  $\text{COOH}$ -Gruppen beträgt 10 : 1.

Es handelt sich um Produkte der HÜls Aktiengesellschaft in D-4370 Marl. Weitere Eigenschaften dieser Produkte sind der Produktinformation "VESTAMID<sup>R</sup>" vom Oktober 1986, zu entnehmen.

5

#### 1.6 VESTOBLEND<sup>R</sup>

Die Polyamid/Polyphenylenether-Formmassen werden entsprechend DE-OS 36 15 393 durch Schmelzen und Vermischen von 30 bis 95 Gewichtsprozent eines Polyamids mit 5 bis 70 Gewichtsprozent eines Polyphenylenethers hergestellt. Bei dieser Formmasse handelt es sich um ein Produkt der HÜls AG in D-4370 Marl. Die Eigenschaften dieses Produktes sind der Produktinformation "VESTOBLEND<sup>R</sup>" 3083/12.87 zu entnehmen.

15

#### 1.7 ULTRAMID<sup>R</sup> A 5

Es handelt sich um ein Polyamid 66 der Fa. BASF, Ludwigshafen. Die Eigenschaften des Produktes sind der Sortimentsübersicht "ULTRAMID<sup>R</sup>", 1979, zu entnehmen.

20

#### 1.8 ULTRAMID<sup>R</sup> B 4

Es handelt sich um ein Polyamid 6 der Fa. BASF, Ludwigshafen. Die Eigenschaften des Produktes sind ebenfalls der Sortimentsübersicht "ULTRAMID<sup>R</sup>", 1979, zu entnehmen.

25

#### 1.9 NOVAMID<sup>R</sup> EN 107 J

Bei diesem Produkt handelt es sich um ein hochdiamingeregeltes PA 6 der Fa. Mitsubishi Kasei, Tokio, Japan. Das Verhältnis von  $\text{NH}_2$ - zu  $\text{COOH}$ -Endgruppen beträgt ca. 22 : 1.

30

### 2. Kautschuke

35

#### 2.1 EXXELOR VA 1803

Es handelt sich um einen MSA-modifizierten EPM-Kautschuk der Fa. Exxon Chemicals, Wilmington, Delaware, USA. Die Eigenschaften des Produktes sind der Technischen Information "EXXELOR VA" vom 01.03.1988, zu entnehmen.

40

#### 2.2 Versuchsprodukt X 4496

45

Dieses Produkt erhält man durch MSA-Modifizierung von BUNA AP 437 (EPDM). Die Eigenschaften sind der Produktinformation "BUNA<sup>R</sup> AP", Dezember 1980, zu entnehmen.

#### 50 2.3 CHEMIGUM<sup>R</sup> NX 775

Es handelt sich um einen Carboxylgruppen enthaltenden NBR-Kautschuk der Fa. Goodyear Fire & Rubber, Akron, Ohio, USA. Die Eigenschaften des Produktes sind in der Produktinformation "CHEMIGUM<sup>R</sup> NX 775", November 1987, aufgeführt.

55

#### 2.4 HYCAR<sup>R</sup> 1472

Dieses Produkt wird von der Fa. BF Goodrich, Arnheim, Niederlande, hergestellt. Seine Eigenschaften sind der Produktübersicht "HYCAR<sup>R</sup>", Oktober 1986, zu entnehmen.

Zur Demonstration der Verbundwirkung werden Probekörper hergestellt, indem man gemäß DIN 53 531, Teil 1, aus dem thermoplastischen PA-haltigen Polymer eine Kunststoffplatte herstellt, diese zu einem Drittel mit einer Teflonfolie abdeckt, auf die Platte ein passendes Kautschukfell legt, den Verbund nach dem Preßverfahren herstellt und schließlich Probekörper mit einer Breite von 25 mm aussägt.

Die Zusammensetzung der Kautschuke ist Tabelle 1 und 3 zu entnehmen. In der Tabelle 2 und 4 sind die Versuchsergebnisse aufgetragen. Man erhält grundsätzlich vergleichbare Werte, wenn man den Vulkanisationsaktivator wegläßt.

Tabelle 1

Bestandteile der Kautschuk-Zusammensetzungen 3.1 bis 3.7 (Die Zahlen geben Gewichtsteile an)							
Beispiel	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7
Kautschuk 2.1	100	-	-	-	-	-	-
Kautschuk 2.2	-	100	100	-	-	-	-
Kautschuk 2.3	-	-	-	100	100	-	-
Kautschuk 2.4	-	-	-	-	-	100	100
Zinkoxid <sup>1)</sup>	5	10	5	-	-	-	-
Aluminiumsilikat <sup>2)</sup>	-	140	-	-	-	-	-
Juraperle 10 H <sup>3)</sup>	-	60	-	-	-	-	-
Öl <sup>4)</sup>	60	50	60	-	-	-	-
VULKASIL <sup>R</sup> C <sup>5)</sup>	-	-	-	-	40	-	40
Silane A 172 <sup>6)</sup>	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-
VULKANOX <sup>R</sup> HS <sup>7)</sup>	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-
DUREX <sup>R</sup> O <sup>8)</sup>	100	-	-	-	-	-	-
CORAX <sup>R</sup> N 550 <sup>9)</sup>	-	-	100	40	-	40	-
TAC <sup>10)</sup>	1	1	1	-	-	-	-
Perkadox 14/40 <sup>11)</sup>	7,5	7,5	7,5	-	-	-	-
EDMA <sup>12)</sup>	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Perkadox BC 40 <sup>13)</sup>	-	-	-	3	3	3	3
Stearinsäure	-	-	-	1	1	1	1

#### Erläuterungen zu Tabelle 1:

1) Das eingesetzte Zinkoxid wies einen Reinheitsgrad von mehr als 99 % auf. Die Teilchengröße betrug 0,8 bis 1,0 mm.

2) Als Aluminiumsilikat wird kombiniertes China-Clay, Typ POLESTAR<sup>R</sup> 200 R, der Firma ECC International, St. Austell, Cornwall, Großbritannien eingesetzt. Die Eigenschaften des Produktes sind der Firmenbroschüre zu entnehmen.

3) Juraperle 10 H ist ein Füllstoff der Fa. Wingertsberg Füllstoff und Kreidewerk GmbH, Köln-

#### Anwendung.

5) Es wurde Vulkasil C, eine hochaktive Kieselsäure eingesetzt. Dieses Produkt ist erhältlich bei der Bayer AG, D-5090 Leverkusen.

6) Silane A 172 ist der Handelsname für Vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan.

7) Es wurde VULKANOX<sup>R</sup> HS, ein Alterungsschuttmittel der Bayer AG D-5090 Leverkusen, eingesetzt. Es handelt sich um 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin.

8) Es wurde DUREX<sup>R</sup> O, ein halbverstärkender Gasruß der Firma Degussa, Hanau, eingesetzt.

9) CORAX<sup>R</sup> N 550 ist ein Produkt der Fa. Degussa, Hanau.

10) TAC (Triallylcyanurat) ist ein Produkt der Fa. Degussa, Hanau.

11) Perkadox 14/40 und Perkadox BC 40 sind Produkte der Fa. Akzo-Chemie.



12) EMDA (Ethylenglykoldimethacrylat) ist ein Produkt der Fa. Degussa, Hanau.

13) Als Peroxid wurde Perkadox BC 40, ein Produkt der Akzo-Chemie, Niederlande, eingesetzt.

Tabelle 2: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe. Die Trennung erfolgt in allen Fällen kohäsiv, d. h. ein Riß der Probekörper erfolgt nicht an der Grenzfläche Kunststoff/-Gummi, sondern innerhalb des Gummiteils

	Polyamid	Vulkanisations-	Vulkanisations-	Trennkraft
	Kautschuk Werkstoff	temperatur in °C	zeit in Min.	in N/mm
3.1	1.1	160	25	17,0
	1.2	160	25	14,4
	1.5	180	15	13,9
	1.6	150	30	9,7
	1.7	180	15	17,4
	1.8	180	15	16,8
3.2	1.9	180	15	14,4
3.3	1.1	160	25	13,1
	1.4	160	25	12,7
	1.6	150	30	11,2
3.4	1.1	160	15	16,1
	1.9	180	10	10,9
3.5	1.1	160	15	16,2
	1.5	180	10	15,6
3.6	1.1	160	15	11,2
	1.2	160	15	10,0
	1.3	160	15	8,8
	1.4	160	15	8,4
	1.5	180	10	10,8
3.7	1.6	150	25	10,9
	1.9	180	10	10,7

Tabelle 3

Bestandteile der Kautschuk-Zusammensetzungen (Die Zahlen geben Gewichtsteile an)				
Beispiel	3.8	3.9	A	B
Kautschuk 2.2	100.0	-	100.0	-
Kautschuk 2.3	-	100.0	-	100.0
ZnO <sup>1)</sup>	10.0	-	5.0	5.0
Aluminiumsilikat <sup>2)</sup>	140.0	-	140.0	-
Juraperle 10 H <sup>3)</sup>	60.0	-	60.0	-
Öl <sup>4)</sup>	50.0	-	50.0	-
Silane A 172 <sup>5)</sup>	1.5	-	1.5	-
VULKANOX <sup>R</sup> HS <sup>7)</sup>	1.5	-	1.5	-
Perkadox 14/40 <sup>11)</sup>	7.5	-	-	-
Perkadox BC 40 <sup>11)</sup>	-	3.0	-	-
Aktivator TAC <sup>10)</sup>	1.0	-	-	-
Aktivator ED MA <sup>12)</sup>	-	0.5	-	-
Stearinsäure	-	1.0	1.0	1.0
VULKANOX <sup>R</sup> DDA <sup>14)</sup>	-	-	1.5	-
VULKACIT <sup>R</sup> LDB <sup>15)</sup>	-	-	1.5	-
VULKACIT <sup>R</sup> P extra N <sup>15)</sup>	-	-	0.8	-
VULKACIT <sup>R</sup> Mercapto <sup>15)</sup>	-	-	1.0	-
TMTD 80 <sup>16)</sup>	-	-	1.0	-
Schwefel	-	-	0.8	0.5
VULKASIL <sup>R</sup> C <sup>5)</sup>	-	40.0	-	40.0
TMTD <sup>16)</sup>	-	-	-	3.0

## Erläuterungen zu Tabelle 3

1) bis 13) siehe Tabelle 1

14) Es wurde VULKANOX<sup>R</sup> DDA, ein Alterungsschutzmittel der Bayer AG, D-5090 Leverkusen, eingesetzt. Es handelt sich um ein styrolisiertes Diphenylamin (SDPA).

15) Als Beschleuniger wurden VULKACIT<sup>R</sup> P (Zink-ethyl-phenyl-dithiocarbamat), VULKACIT<sup>R</sup> LDB (Zink-dibutyl-dithiocarbamat) und VULKACIT<sup>R</sup> Mercapto (Mercapto-benzothiazol) eingesetzt. Es handelt sich um Produkte der Bayer AG, D-5090 Leverkusen.

16) Es wurde TMTD (Tetramethylthiuramidsulfid) mit dem Handelsnamen RHENOGRAM<sup>R</sup> TMTD 80 der Firma Rheinchemie, Mannheim eingesetzt.

Tabelle 4

Kautschuk	Polyamid	Haftfestigkeit in Schälversuch in
3.8	1.1	14.6/15.4/13.2
3.9	1.1	15.0/15.5/18
A	1.1	0*
B	1.1	0*

\* Gummischicht läßt sich ohne Kraftaufwand vom Polyamid trennen ("kein Verbund")

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundes zwischen einem Thermoplasten und einem Kautschuk durch Covulkanisation in Gegenwart eines Vulkanisationssystems,  
 5 dadurch gekennzeichnet,  
 daß man von einer Kautschukzusammensetzung ausgeht, die - bezogen auf 100 Gewichtsteile eines Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuks -  
 - 100 - 300 Gewichtsteile Füllstoffe  
 - 1 - 10 Gewichtsteile peroxidische Vulkanisationsmittel  
 10 - gegebenenfalls bis zu 4 Gewichtsteile Vulkanisationsaktivatoren und  
 - gegebenenfalls Verstreckungsmittel enthält  
 und man einen Thermoplasten einsetzt, der mindestens 30 Gewichtsprozent aliphatische Polyamide enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 15 daß die Kautschukzusammensetzung als Kautschukbestandteil einen carboxylierten EP(D)M- oder NBR-Kautschuk enthält.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß man als Polyamid PA 46, PA 6, PA 66, PA 12, PA 612, PA 11 und/oder PA 610 einsetzt.
- 20 4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß das Polyamid vorzugsweise COOH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen im Verhältnis 1 : x mit 100 > x > 1 enthält.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 25 daß der Thermoplast bis zu 70 Gewichtsprozent eines Polyphenylenethers enthält.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß als Zuschlagstoffe der Kautschukzusammensetzung Zinkoxid, Calciumcarbonat, Kieselsäure, Ruß  
 und/oder Aluminiumsilikate verwendet werden.
- 30 7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die Kautschukzusammensetzung zusätzlich bis zu 150 Gewichtsteile Weichmacheröle enthält.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 35 daß man die Covulkanisation bei Temperaturen zwischen 140 und 200 °C in 2 bis 30 Minuten, vorzugsweise bei 150 bis 180 °C in 5 bis 10 Minuten durchführt.
9. Covulkanisate, erhalten nach den Ansprüchen 1 bis 8.

40

45

50

55





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 344 427 A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89105748.1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: C08J 5/12, C08J 5/10,  
C08L 77/00, C08L 13/00

22 Anmeldetag: 01.04.89

30 Priorität: 28.05.88 DE 3818151

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.12.89 Patentblatt 89/49

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

68 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 27.11.91 Patentblatt 91/48

71 Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20  
W-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: Grosse-Puppenthal, Thomas  
Stettliner Strasse 10  
W-4358 Haltern(DE)  
Erfinder: Jadamus, Hans, Dr.  
Hervester Strasse 8  
W-4370 Marl(DE)  
Erfinder: Richter, Klaus-Peter, Dr.  
Erlbrüggestrasse 38  
W-4370 Marl(DE)  
Erfinder: Gerth, Christian, Dr.  
Bruktererstrasse 8  
W-4358 Haltern(DE)

54 Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von aliphatischen Polyamiden einerseits und Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuken andererseits sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Werkstoffe.

57 Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von aliphatischen Polyamiden einerseits und Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuken andererseits sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Werkstoffe.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung eines lösungsmittelresistenten Verbundes zwischen thermoplastischen Formmassen und Kautschuken zu entwickeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, eine Kautschukzusammensetzung aus einem Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuk, einem peroxidischem Vulkanisationsmittel und gegebenenfalls weiteren Komponenten mit einem Thermoplasten zu covulkanisieren, der mindestens 30 Gewichtsprozent aliphatische Polyamide enthält.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werkstoffe werden vorzugsweise als Verbundwerkstoffe eingesetzt.

EP 0 344 427 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 5748

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 142 930 (GENERAL MOTORS CORP.) * Zusammenfassung * Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 19 * - - -	1	C 08 J 5/12 C 08 J 5/10 C 08 L 77/00 C 08 L 13/00
A	PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC AB- STRACTS JOURNAL, 17. Juli 1985, LONDON GB WEEK 8521, 480, no 85-126078/21 & JP-A-60064845 (NIPPON PETROCHEM KK) 13-04-85 * Zusammenfassung * - - - - -	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 J C 08 K C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		25 September 91	
		Prüfer	
		METTLER R.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D: In der Anmeldung angeführtes Dokument	
A: technologischer Hintergrund		L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O: nichtschriftliche Offenbarung		-----	
P: Zwischenliteratur		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			